## 239. E. H. Riesenfeld und T. L. Chang: Über die Verteilung der schwereren Wasser-Isotopen auf der Erde.

(Aus Berlin eingegangen am 29. April 1936.)

In Untersuchungen der isotopen Zusammensetzung des Wassers gebraucht man üblicherweise das Landwasser als Standard. Die umfangreichen Messungen von Emeléus, James, King, Pearson, Purcell und Briscoe1) zeigten, daß das Wasser in Pflanzen durchschnittlich um 1.7 y und das Wasser im tierischen Organismus um 1.2 y schwerer als Landwasser ist. Das Ozeanwasser wurde von Wirth, Thompson und Utterback2) und anderen Autoren gemessen. Es ist durchschnittlich um 1.5γ schwerer als Landwasser. Das Wasser von Mineralien wurde von Briscoe und Mitarbeitern und Riesenfeld und Tobiank<sup>8</sup>) untersucht. Es ist durchschnittlich um 2.4γ schwerer als Landwasser. Harada und Titani () fanden das Schneewasser durchschnittlich um 1.8 y leichter als Landwasser; wir fanden es (s. voranstehende Arbeit) durchschnittlich um  $2.7\gamma$  leichter. Also ist es im Mittelwert um 2.3 γ leichter. Das Regenwasser sollte nach der in der voranstehenden Arbeit angegebenen Berechnung um 1 y leichter als Landwasser sein. Zusammenfassend ergibt sich die Hauptverteilung der schwereren Wasser-Isotopen in Tabelle 1, in der die Dichte des Wassers aus verschiedenem Vorkommen einmal mit Landwasser und ein andermal mit Ozeanwasser als Standard verglichen wird.

	Dichte-Unterschied γ		
Vorkommen des Wassers	mit Landwasser als Standard	mit Ozeanwasser als Standard	
Schnee	-2.3	-3.8	
Regen	(—1)	(2.5)	
Landwasser	0	1.5	
Tiere	+1.2	0.3	
Ozean	+1.5	0	
Pflanzen	+1.7	+0.2	
Mineralien	+2.4	+0.9	

Tabelle 1. Verteilung von HDO und H2O18 auf der Erde.

Diese Verteilung kann man in erster Linie aus den verschiedenen Dampfdrucken der Wasser-Isotopen erklären. Für den Dichte-Unterschied zwischen Landwasser und leichtem Wasser H<sub>2</sub>O<sup>16</sup> kann man unter Vernachlässigung der anderen Wasser-Isotopen, deren Konzentration sehr klein ist, HDO und H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> verantwortlich machen, und zwar verteilt sich der Dichte-Unterschied zwischen HDO und H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> im Verhältnis von 18.3:220. Das in höherer Konzentration vorhandene H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> hat aber einen entsprechend kleineren Dampfdruck-Unterschied gegen H<sub>2</sub>O als HDO, so daß

<sup>1)</sup> H. I. Emeléus, F. W. James, A. King, T. G. Pearson, R. H. Purcell u. H. V. A. Briscoe, Journ. chem. Soc. London 1934, 1207, 1948.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) H. E. Wirth, T. G. Thompson u. C. I., Utterback, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 400 [1935].

<sup>3)</sup> E. H. Riesenfeld u. M. Tobiank, B. 68, 1962 [1935].

<sup>4)</sup> M. Harada u. T. Titani, Bull. chem. Soc. Japan 10, 206, 263 [1935].

der höhere Gehalt an H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> durch den kleineren Dampfdruck-Unterschied gerade kompensiert wird. So kommt es, daß die Verarmung von HDO und H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> im Dampf oder ihre Anreicherung im Rückstand von derselben Größenordnung ist. Vergleiche Tabelle 2 in voranstehender Arbeit.

Die Verteilung der schwereren Wasser-Isotopen auf der Erde ersieht man aus Fig. 1, in der ein voller Pfeil den Transport des Wasserdampfes mit Verarmung von HDO und H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> bedeutet. Die Gegenrichtung bedeutet eine Anreicherung von HDO und H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> im Rückstand. Ein gestrichelter Pfeil bedeutet den Transport des flüssigen Wassers ohne jede Änderung im Gehalt an schwereren Wasser-Isotopen. Die Figur ist wohl ohne weiteres verständlich. Den Hauptkreislauf des Wassers stellen die Pfeile 1, 4 und 5 dar. Obwohl Pfeil 2 den Effekt von Pfeil 1 vermindert und auch die Pfeile 3 und 4 gegeneinander wirken, so daß man im ersten Augenblick an einen Ausgleich der schwereren Wasser-Isotopen im Land- und Ozeanwasser denken könnte, so beweist doch Pfeil 5, der wegen der im allgemeinen höheren Lage des Landes gegenüber dem Ozean keinen entgegengesetzt gerichteten Pfeil hat, daß der oben behauptete Hauptkreislauf tatsächlich vorhanden ist, und daher das Landwasser leichter als das Ozeanwasser wird.

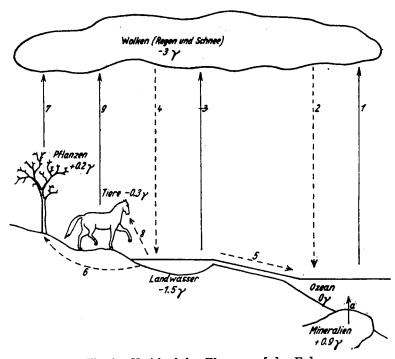


Fig. 1. Kreislauf des Wassers auf der Erde.

Transport des Wasserdampfes mit Verarmung von HDO und H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>. Die Gegenrichtung bedeutet eine Anreicherung von HDO und H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> im Rückstand.

\_\_\_\_ → Transport des flüssigen Wassers ohne Änderung in Gehalt an HDO und H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>.

Die Größe der Verarmung an schwereren Wasser-Isotopen in Regen und Schnee ist schon in der voranstehenden Arbeit erörtert worden. Der atmosphärische Dampf, der aus dem Ozean und dem Landwasser aufsteigt, ist wegen des kleineren Dampfdrucks von HDO und H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> gegenüber dem von H<sub>2</sub>O immer leichter als Ozeanwasser und Landwasser. Durch die verschiedenen Dampfdrucke der Wasser-Isotopen kann die gefundene Verarmung von HDO und H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> in Schnee quantitativ erklärt werden.

Daß das Krystallwasser in Mineralien schwerer als das Ozeanwasser ist, dessen Gehalt an schwereren Wasser-Isotopen sich im Laufe der Erdgeschichte kaum verändert hat, kommt daher, daß diese Mineralien aus übersättigter Lösung, deren Gehalt an schwereren Wasser-Isotopen durch Verdampfung angereichert worden ist, auskrystallisierten. Die kleinere Löslichkeit von Salzen in schwereren Wasser-Isotopen spielt demgegenüber keine wesentliche Rolle<sup>3</sup>).

Das Wasser von Pflanzen und Tieren ist  $1.7\gamma$  bzw.  $1.2\gamma$  schwerer als Landwasser, das die meisten Pflanzen und Tiere unmittelbar aufnehmen. Dies kommt auch daher, daß die schwereren Wasser-Isotopen in Pflanzen und Tieren durch Verdampfung angereichert sind (Pfeile 7 und 9). Daß eine höhere Anreicherung in Pflanzen als in Tieren stattfindet, kann man dadurch erklären, daß erstens die Pflanzen kälter als die Tiere sind (kleinere Dampfdruckverhältnisse  $p_{\text{HDO}}/p_{\text{H_4O}}$  und  $p_{\text{H_4O^{\text{H}}}}/p_{\text{H_4O}}$  bei niedrigerer Temperatur), und daß zweitens die Pflanzen verhältnismäßig größere Oberflächen zur Verdampfung haben als die Tiere. Daß die Pflanzen prozentual mehr als zehnmal soviel Wasser wie die Tiere verdampfen, geht aus der folgenden Gegenüberstellung hervor:

	Mittleres Gewicht kg	H <sub>2</sub> O-% ihres Gewichtes	Wasser- Gehalt kg	Mittlere Verdampfung pro Tag	
				absolute Menge kg	% des Wasser- Gehaltes
Mensch von  32 Jahren <sup>5</sup> )  Helianthus  annuus(Sonnen-	64	etwa 65	42	0.96	2.3
blume) ausge- wachs. Staude 6)	1.34	etwa 80	1.07	0.56	52

Der von Eucken und Schäfer?) gefundene Dichtezuwachs (durchschnittlich  $+1.7\,\gamma$ ) des Wassers von Gletschern bzw. das Ergebnis von Baroni und Fink<sup>8</sup>) über Gletscher usw. (durchschnittlich  $+1.4\,\gamma$ ) läßt sich in gleicher Weise durch das Dampfdruckverhältnis der Wasser-Isotopen erklären.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) W. Nagel, Handbuch der Physiologie des Menschen, Braunschweig 1909, Bd. 1, S. 354 f.

<sup>)</sup> F. A. F. C. Went, Lehrbuch der allgem. Botanik, Jena 1933, S. 211.

<sup>7)</sup> A. Eucken u. K. Schäfer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Chemie 1, 109 [1935].

<sup>8)</sup> E. Baroni u. A. Fink, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb, Chemie 144, 76, 705 [1935].